









**PROCESS FOR PRODUCING FLUOROPOLYMER****Publication number:** WO0001741**Publication date:** 2000-01-13**Inventor:** KITAICHI MASANORI (JP); AIHARA HIROSHI (JP); IRIE SADASHIGE (JP); KISHINE MITSURU (JP); UETA YUTAKA (JP); OTANI KATSUhide (JP); MARUYA YOSHIKI (JP); SAITO HIDEYA (JP); TSUKAMOTO MITSUO (JP)**Applicant:** DAIKIN IND LTD (JP); KITAICHI MASANORI (JP); AIHARA HIROSHI (JP); IRIE SADASHIGE (JP); KISHINE MITSURU (JP); UETA YUTAKA (JP); OTANI KATSUhide (JP); MARUYA YOSHIKI (JP); SAITO HIDEYA (JP); TSUKAMOTO MITSUO (JP)**Classification:****- international:** **C08F2/10; C08F14/18; C08F2/04; C08F14/00;** (IPC1-7): C08F14/18; C08F2/10**- European:** C08F14/18; C08F14/26; C08F14/28; C08F259/08**Application number:** WO1999JP03608 19990705**Priority number(s):** JP19980191337 19980707**Also published as:** EP1153946 (A1)  
 US6509429 (B1)  
 CN1152894C (C)**Cited documents:** JP52084271  
 JP56057811  
 JP3247608  
 JP48034836B  
 JP52076359**Report a data error here****Abstract of WO0001741**

A process for fluoropolymer production which is effective in improving the productivity of the emulsion polymerization method while maintaining the excellent material properties of the fluoropolymer, which comprises: (a) a first polymerization step in which a fluoromonomer or a monomer mixture of a fluoromonomer and a nonfluorinated monomer is emulsion-polymerized in the presence of a radical polymerization initiator and an emulsifying agent in an aqueous medium; (b) a dilution step in which the resultant aqueous emulsion of polymer particles is diluted with water to reduce both the number of emulsified polymer particles per unit amount of the aqueous medium and the concentration of the emulsifying agent; and (c) a second polymerization step in which the fluoromonomer and/or nonfluorinated monomer is emulsion-polymerized in the diluted emulsion.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08F 14/18, 2/10	A1	(11) 国際公開番号 WO00/01741  (43) 国際公開日 2000年1月13日(13.01.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03608  (22) 国際出願日 1999年7月5日(05.07.99)  (30) 優先権データ 特願平10/191337 1998年7月7日(07.07.98) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)  (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 北市雅紀(KITAICHI, Masanori)(JP/JP) 栗飯原浩史(AIHARA, Hiroshi)(JP/JP) 入江貞成(IRIE, Sadashige)(JP/JP) 岸根 充(KISHINE, Mitsuru)(JP/JP) 植田 豊(UTA, Yutaka)(JP/JP) 大谷克秀(OTANI, Katsuhide)(JP/JP) 丸谷由輝(MARUYA, Yoshiki)(JP/JP) 斎藤秀哉(SAITO, Hideya)(JP/JP)	塚本充郎(TSUKAMOTO, Mitsuo)(JP/JP) 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)  (74) 代理人 朝日奈宗太, 外(ASAHINA, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)  (81) 指定国 CN, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  添付公開書類 国際調査報告書	
(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING FLUOROPOLYMER  (54)発明の名称 含フッ素ポリマーの製造法  (57) Abstract A process for fluoropolymer production which is effective in improving the productivity of the emulsion polymerization method while maintaining the excellent material properties of the fluoropolymer, which comprises: (a) a first polymerization step in which a fluoromonomer or a monomer mixture of a fluoromonomer and a nonfluorinated monomer is emulsion-polymerized in the presence of a radical polymerization initiator and an emulsifying agent in an aqueous medium; (b) a dilution step in which the resultant aqueous emulsion of polymer particles is diluted with water to reduce both the number of emulsified polymer particles per unit amount of the aqueous medium and the concentration of the emulsifying agent; and (c) a second polymerization step in which the fluoromonomer and/or nonfluorinated monomer is emulsion-polymerized in the diluted emulsion.		

(57)要約

含フッ素ポリマーの優れた物性を維持したまま乳化重合法による生産性を向上させる含フッ素ポリマーの製造法であって、(a)水性媒体中でラジカル重合開始剤および乳化剤の存在下に含フッ素モノマーまたは含フッ素モノマーと非フッ素モノマーとのモノマー混合物を乳化重合する第一段重合工程、(b)得られたポリマー粒子の水性乳濁液を水で希釈して乳濁液中の単位水性媒体量あたりの乳化したポリマー粒子数および乳化剤濃度を減少させる希釈工程、および(c)得られた希釈乳濁液中で含フッ素モノマーおよび／または非フッ素モノマーを乳化重合する第二段重合工程からなる含フッ素ポリマーの製造法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CR コスタリカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノルウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュージーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明 細 書

### 含フッ素ポリマーの製造法

#### 技術分野

本発明は含フッ素ポリマーの新規な乳化重合法による製造法に関する。

#### 背景技術

ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン（VdF-HFP）系やテトラフルオロエチレン（TFE）ーパーフルオロビニルエーテル系の含フッ素エラストマーは、それらの卓抜した耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性を示すことから、過酷な環境下で使用されるＯリング、ガスケット、ホース、ステムシール、シャフトシール、ダイヤフラムなどとして自動車工業、半導体工業、化学工業などの分野において広く用いられている。

こうした用途に用いられるフッ素ゴムとしては、分子末端に高活性のヨウ素原子を有するヨウ素含有含フッ素エラストマーがある。このヨウ素含有含フッ素エラストマーは分子末端のヨウ素原子により良好な架橋効率が可能となり、加硫性に優れているため、金属成分をもつ化学物質を添加する必要がないことからパーオキサイド加硫して成形品としている。その結果、他の加硫系に比べて引張強度、破断伸び、圧縮永久ひずみ性に優れた加硫物が得られている。

このヨウ素含有含フッ素エラストマーは特公昭 63-41928 号公報に記載されたいわゆるヨウ素移動重合

法などの乳化重合法により製造されているが、高い末端ヨウ素化率を達成するためには重合開始剤の使用量を抑える必要があり（建元 正祥 P 19、86/6 ミクロシンポジウム、ラジカル重合におけるポリマーの構造規制、高分子学会（1986））、その分生産性を上げることができない。重合開始剤の使用量の制約がない重合系では開始剤量を増やすことで容易に重合速度を大きくすることが可能であるが、ヨウ素移動重合系では開始剤末端濃度が最終製品の物性に大きな影響を与えるため開始剤使用量の増大は望めない。

生産性を向上させるために種々の提案がなされている。たとえば特開平3-33108号公報および特開平3-221510号公報には、乳化重合を連続して行なうことにより、生産性を向上させる方法が提案されているが、ヨウ素含有含フッ素エラストマーの特性である良好な引張強度や圧縮永久ひずみ性が得られない。

また、特開平5-222130号公報に、1.7 MPa以上（ゲージ圧。以下同様）の高圧で重合する方法が提案されているが、高圧化のための設備が必要となる。さらに特開昭63-8406号公報に、マイクロエマルジョン重合法が提案されているが、初期にマイクロエマルジョンを形成させるためにフッ素オイルなどの使用が必要であり、このフッ素オイルなどが製品に残留し汚染源となるので洗浄除去が必要となる。

単に重合系を安定させ、あるいは重合速度を上げるためには乳化剤の使用量を多くすればよいが、乳化剤自身が加硫阻害を起すため、これまた洗浄除去が必要となる。

このようにヨウ素含有フッ素エラストマーの生産性と

特性の維持を両立させ得る製造法はない。

また、フッ素ゴムには前記ヨウ素含有含フッ素エラストマー以外に、その加硫時の特性や加硫成形品の物性面の要求から、水溶性ラジカル開始剤に起因する分子末端のイオン性官能基の量を低減化することが求められているものがある。具体的にはポリヒドロキシ芳香族化合物と第4級ホスホニウム塩、第4級アンモニウム塩などとの組合せによるいわゆるポリオール加硫に用いる含フッ素エラストマーである。この含フッ素エラストマーは二段階の乳化重合法で製造することが提案されている（WO 96 / 1 7 8 7 6 パンフレット）。

この二段重合法はまず、第一段階で水溶性ラジカル開始剤を用いて、総得量に対して数%のポリマーを重合し種乳化粒子を作り、第二段階にて有機パーオキサイドを用いて種粒子を成長させ、残りの90%以上のほとんどのポリマーを合成する重合法である。しかし、この重合法では、第一段階で用いる加硫速度に悪影響を与える水溶性ラジカル開始剤および乳化剤の使用量に制限があり、種粒子数を多くできないことから、最終の乳化粒子径が500nmを超えて不安定となり、重合槽内のポリマー付着が多く、その洗浄が煩雑であり、また、製品ロスも多く生産性が悪かった。

本発明者らは、前記したような含フッ素エラストマーを今までの乳化重合用の設備を大きく変えることなく、エラストマーの特性を維持しつつ生産性を向上させるべく研究を重ね、乳化重合を2段に分け、さらに、一段目の重合で比較的多量の乳化剤を使用して多数のポリマー粒子を合成し、ついで得られた乳濁液を希釈してポリマ

一粒子濃度および乳化剤濃度を下げ、この希釈乳濁液を用いて二段目の重合を行なうことにより、均一な粒径でかつ本来の特性を維持したまま効率よく含フッ素エラストマーが得られることを見出した。

さらに、かかる希釈工程を含む二段重合法は他の含フッ素ポリマーの製造にも適用することにより、優れた作用効果を奏することを見出し、本発明を完成した。たとえば、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を乳化重合にて得る場合、通常の一段重合に比べ、本発明の二段重合法を用いれば、同一乳化剤濃度でも重合速度を4倍以上に上げられることが見出された。

本発明の乳化重合法を用いることで得られる含フッ素エラストマーの加硫性、得られる加硫物の特性に悪影響を与えることなく、重合最終の乳化粒子径を500nm以下、特に400nm以下に容易に抑えることが可能で、乳化液の安定性が大幅に向上し、重合槽内のポリマー付着が抑えられる。

#### 発明の開示

本発明は、(a)水性媒体中でラジカル重合開始剤および乳化剤の存在下に少なくとも一種の含フッ素モノマーまたは少なくとも一種の含フッ素モノマーと少なくとも一種の非フッ素モノマーとのモノマー混合物を乳化重合する第一段重合工程、

(b)得られたポリマー粒子の水性乳濁液を水で希釈して乳濁液中の単位水性媒体量あたりの乳化したポリマー粒子数および乳化剤濃度を減少させる希釈工程、および

(c) 得られた希釈乳濁液中で少なくとも一種の含フッ素モノマーおよび／または少なくとも一種の非フッ素モノマーを乳化重合する第二段重合工程からなる含フッ素ポリマーの製造法に関する。

本発明の製造法によれば、少量の乳化剤で得られるポリマーの粒子径を低く抑えることができ、その結果、安定した乳濁液が得られる。また、得られるポリマー粒子も均一な粒径であり、かつポリマー含有量を高濃度とすることができる。

また、第二段重合工程の重合速度も、従来のヨウ素移動重合法と比べて2倍以上に速くすることができるので全体の重合時間を短縮できる。

しかも、最終のポリマー得量を3倍にまで上げることができる。

また、第二段重合工程において、希釈乳濁液、含フッ素モノマーおよび／または非フッ素モノマーを連続的に仕込みつつ乳化重合を連続的行なうことができる。

前記製造法により得られる含フッ素ポリマーは含フッ素エラストマーおよび含フッ素樹脂であり、含フッ素エラストマーがビニリデンフルオライドおよびヘキサフルオロプロピレンを含み、含フッ素樹脂がテトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンを含むことが好ましい。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の製造法は基本的に第一段重合工程、希釈工程および第二段重合工程の3工程からなる。

第一段重合工程は、水性媒体中でラジカル重合開始剤



および乳化剤の存在下に含フッ素モノマーまたは含フッ素モノマーと非フッ素モノマーとのモノマー混合物を乳化重合する工程である。

この工程は、均一で微小な含フッ素ポリマー粒子を多数生成することを目的とする。したがって、乳化剤は比較的多量に使用する。具体的には、乳化剤の種類、モノマー濃度、重合速度などの重合条件などによって変わるが、水に対する濃度として0.5～10重量%（以下、「%」という）、特に1～3%とするのが好ましい。

第一段重合工程では、生成する含フッ素ポリマー粒子の個数を $1 \times 10^{14}$ 個（水性媒体1ccあたりの個数）以上、好ましくは $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{17}$ 個、より好ましくは $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16}$ 個に調節する。第一段重合工程におけるポリマー粒子の個数の調節は乳化剤の使用量のほか、攪拌速度の制御、モノマー濃度などによって行なうことができる。第一段重合工程で製造するポリマー粒子の平均粒径は200nm以下で10nm以上、好ましくは20～100nmである。200nmより大きくなると第一段重合工程で得られるポリマー（種ポリマー）の比率が増えて本発明の効果が小さくなり、10nmより小さくなると第二段重合工程で粒子が不安定となり、設定した粒子数にて重合を完了できない。

第一段重合工程で重合する含フッ素モノマーとしては、たとえばテトラフルオロエチレン（TFE）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）、ビニリデンフルオリド（VdF）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、トリフルオロブ

ロピレン、ペンタフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテン、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_p\text{X}^3$  ( $p$  は 1 ~ 10 の整数、 $\text{X}^3$  は F または Cl)、パーフルオロ-2-ブテン、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$  などの単独または 2 種以上の混合モノマーがあげられる。これらの含フッ素モノマーと併用（共重合）可能な非フッ素モノマーとしては、たとえばエチレン、プロピレン、塩化ビニル、カルボン酸ビニルエステル類、アクリル類やメチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテルなどがあげられる。

これらの含フッ素モノマーおよび／または非フッ素モノマーを単独または組合せて目的とする含フッ素ポリマーが製造できる。含フッ素ポリマーとしては、たとえばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリビニリデンフルオライド（PVdF）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）などのホモポリマーのほか、TFE-PAVE 共重合体（PFA）、TFE-HFP 共重合体（FEP）、VdF-TFE 共重合体、TFE-エチレン共重合体（ETFE）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）-エチレン共重合体（ECTFE）などの含フッ素樹脂；たとえば TFE-パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）系エラストマー、VdF-HFP 系エラストマー、VdF-CTFE 系エラストマー、VdF-HFP-TFE 系エラストマー、VdF-CTFE-TFE 系エラストマー、TFE-プロピレン系エラストマー、TFE-プロピレン-VdF 系エラストマー、エチレン-HFP 系エラストマーなどの含フッ素エラストマーなど、乳化重合で製造できる含フッ素ポリマ

一があげられる。これらのうち、前述のように、生産性に劣っている含フッ素エラストマーであるTFE-パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）系エラストマー、VdF-HFP系エラストマー、VdF-HFP-TFE系エラストマー、VdF-CTFE系エラストマー、VdF-CTFE-TFE系エラストマー、エチレン-HFP系エラストマー、エチレン-HFP-VdF系エラストマー、エチレン-HFP-TFE系エラストマー、TFE-プロピレン系エラストマー、TFE-プロピレン-VdF系エラストマーなどの製造に本発明の製造法は好適であり、特に、ヨウ素移動重合法によるヨウ素含有含フッ素エラストマーや油溶性ラジカル重合開始剤を用いた分子末端安定化率の高い含フッ素エラストマーの製造に好適である。

乳化重合は、水性媒体中でラジカル重合開始剤および乳化剤の存在で行なう。水性媒体は通常、水であり、アルコールなどの安定剤を併用してもよい。

ラジカル重合開始剤としては、それぞれ目的とする含フッ素ポリマーの乳化重合に使用されるものをそのまま使用できる。具体例としては、たとえば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩、過酸化カーボネート、過酸化エステルが好ましく、必要に応じて有機過酸化物も使用可能である。

また、ラジカル重合開始剤については、特にVdFとHFPを含む共重合系（たとえばVdF/HFP、VdF/HFP/TFEなど）の乳化重合においては、第一段重合工程（a）では水溶性ラジカル重合開始剤を使用し、後述する第二段重合工程（c）では油溶性ラジカル

重合開始剤を使用することが、得られるエラストマーの加硫性および加硫物の特性に優れる点から好ましい。場合によって、油溶性ラジカル重合開始剤は第一段重合工程（a）の途中から使用してもよい。

水溶性ラジカル重合開始剤としては通常周知の水溶性の過酸化物が用いられ、たとえば、過硫酸、過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸などのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、またはジサクシニルパーオキシaid、*t*-ブチルパーマレエート、*t*-ブチルヒドロパーオキシaidなどが代表的なものとしてあげられる。

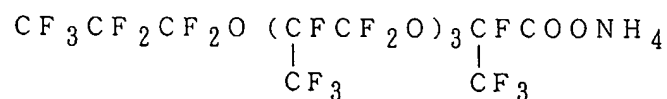
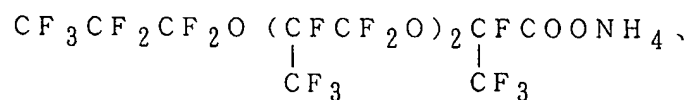
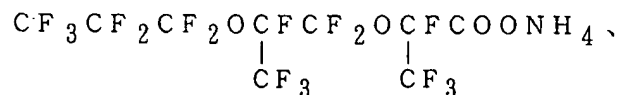
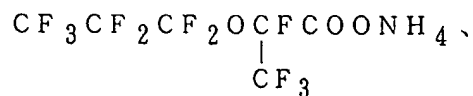
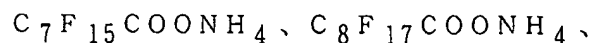
油溶性ラジカル重合開始剤としては、通常周知の油溶性の過酸化物が用いられ、たとえばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ*sec*-ブチルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシイブチレート、*t*-ブチルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル類、ジ*t*-ブチルパーオキシaidなどのジアルキルパーオキシaid類などが、また、ジ( $\omega$ -ヒドロードデカフルオロヘプタノイル)パーオキシaid、ジ( $\omega$ -ヒドロートトラデカフルオロヘプタノイル)パーオキシaid、ジ( $\omega$ -ヒドロヘキサデカフルオロノナノイル)パーオキシaid、ジ(パーフルオロブチリル)パーオキシaid、ジ(パーフルパレリル)パーオキシaid、ジ(パーフルオロヘキサノイル)パーオキシaid、ジ(パーフルオロヘプタノイル)パーオキシaid、ジ(パーフルオロオクタノイル)パーオキシaid、ジ(パーフルオロノナノイル)パーオキシaid、ジ( $\omega$ -クロロヘキサフルオロブチリル)パーオキシaid、ジ( $\omega$ -クロロデカフルオロヘキサノ

イル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロ-テトラデカフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ω-ハイドロ-ドデカフルオロヘプタノイル-ω-ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル-パーオキサイド、ω-クロロ-ヘキサフルオロブチリル-ω-クロ-デカフルオロヘキサノイル-パーオキサイド、ω-ハイドロ-ドデカフルオロヘプタノイル-パーフルオロブチリル-パーオキサイド、ジ(ジクロロペンタフルオロブタノイル)パーオキサイド、ジ(トリクロロオクタフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(テトラクロロウンデカフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ(ペンタクロロテトラデカフルオロデカノイル)パーオキサイド、ジ(ウンデカクロロドトリアコンタフルオロドコサノイル)パーオキサイドのジ[パーフロロ(またはフルオロクロロ)アシル]パーオキサイド類などが代表的なものとしてあげられる。

使用量は特に制約はないが、得られる含フッ素ポリマーの分子鎖末端を制御する場合には水溶性ラジカル重合開始剤の使用量をできる限り少なくすることが重要である。たとえば水性媒体に対する濃度で0.001~0.1%、好ましくは0.005~0.05%の間で調整すればよい。

本発明の重合法に使用される乳化剤は、広範囲のものが使用可能であるが、重合中に起こる乳化剤分子への連鎖移動反応を制御する観点から、フルオロカーボン鎖またはフルオロポリエーテル鎖を有するカルボン酸またはスルホン酸の塩類が好ましい。

乳化剤の具体例としては、つぎのようなものがある。



第二段重合工程後までの乳化剤の合計使用量は、添加された水の約 0.05 ~ 1.0 % が好ましく、特に、0.1 ~ 0.5 % が好ましい。

第一段の乳化重合は、特に制約はないが、一般的には反応器中に乳化剤を含む水性媒体および含フッ素モノマーまたはモノマー混合物を導入しておき、ラジカル重合開始剤を導入することにより行なう。モノマーの導入は、常温で液体のモノマーは予め水性媒体中に乳化させていてもよい。常温で気体状のモノマーは圧入する。重合は攪拌下に行なう。

乳化重合条件は乳化剤量、ラジカル重合開始剤量以外は各重合法で公知かつ通常の条件でよく、たとえば含フッ素樹脂である PTFE、FEP、PFA などの製造では、重合温度 5 ~ 120 °C、重合圧力 0.2 ~ 8 MPa などの条件が採用される。

また、含フッ素エラストマーの乳化重合、特にヨウ素移動重合法における重合条件としては、たとえばつぎの条件が好適に採用される。

実質的に無酸素下で、水性媒体中で、ヨウ素化合物または臭素化合物、好ましくはジヨウ素化合物の存在下に、前記含フッ素モノマーを加圧下で攪拌しながらラジカル開始剤および乳化剤の存在下乳化重合を行なう。

ヨウ素化合物または臭素化合物としては、一般式(I):



(式中、Rは炭素数1～16の飽和もしくは不飽和の2価のフルオロ炭化水素基または2価のクロロフルオロ炭化水素基または炭素数1～3の飽和もしくは不飽和の2価の炭化水素基であり、xおよびyは0、1または2であり、 $x+y=2$ である)で表わされる化合物を用いることができる。たとえば1, 3-ジヨードパーフルオロプロパン、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 3-ジヨード-2-クロロパーフルオロプロパン、1, 5-ジヨード-2, 4-ジクロロパーフルオロペンタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1, 8-ジヨードパーフルオロオクタン、1, 12-ジヨードパーフルオロドデカンおよび1, 16-ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタン、1, 3-ジヨード-n-プロパン、 $CF_2Br_2$ 、 $BrCF_2CF_2Br$ 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 、 $CFClBr_2$ 、 $BrCF_2CFClBr$ 、 $CFBrClCFClBr$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2Br$ 、 $BrCF_2CFBrO$ 、 $CF_3$ 、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエタン、1-ブロモ-3-ヨードパーフルオロプロパン、1-ブ

ロモ-4-ヨードパーフルオロブタン、2-ブロモ-3-ヨードパーフルオロブタン、3-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、2-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、ベンゼンの各種置換位置のモノヨードモノブロモ置換体、ジヨードモノブロモ置換体、モノヨードジブロモ置換体、(2-ヨードエチル)および(2-ブロモエチル)置換体である。これらの化合物は単独で使用してもよく、相互に組み合わせて使用することもできる。なかでも、重合反応性、架橋反応性、入手の容易さなどから、1,4-ジヨードパーフルオロブタンが好ましい。ジヨウ素化合物の量は、含フッ素モノマー全重量に対して0.01~1重量%である。ヨウ素化合物の存在下に乳化重合するとき、重合速度が大きくなる点で有利である。

また、含フッ素エラストマーには、ヨウ素を含む単量体を共重合することも可能である。ヨウ素を含む単量体としては、パーフルオロビニルエーテル化合物がその共重合性から好適である。たとえば、特公平5-63482号公報や特開昭62-12734号公報に開示されているパーフルオロ(6,6ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー1-ヘキセン)や、パーフルオロ(5-ヨード-3-オキサー1-ペンテン)などが好適である。

重合温度は、使用する開始剤の性質およびモノマーによって約10℃~100℃の範囲で変えることができる。しかし40℃未満では、過硫酸塩単独では重合速度が小さく、亜硫酸塩などを添加したレドックス系が好ましい。

使用するラジカル重合開始剤は、従来からフッ素系エラストマーのヨウ素移動重合法で使用されているものと



同じものであってよい。これらの開始剤には前記のように有機および無機の過酸化物ならびにアゾ化合物がある。典型的な開始剤として過硫酸塩類、過酸化カーボネート類、過酸化エステル類などがあり、好ましい開始剤として過硫酸アンモニウム（APS）があげられる。APSは単独で使用してもよく、またサルファイト類、亜硫酸塩類のような還元剤と組み合わせて使用することもできる。

乳化重合に使用される乳化剤としては、前記のような広範囲なものが使用可能であるが、重合中に生ずる乳化剤分子への連鎖移動反応を抑制する観点から、フルオロカーボン鎖または、フルオロポリエーテル鎖を有するカルボン酸の塩類が望ましい。乳化剤の第一段重合工程（a）での使用量は、添加された水の約0.5～10%が望ましく、特に0.5～8%が望ましい。

重合圧力は、広い範囲で変化させることができる。一般には、0.5～8 MPaの範囲である。重合圧力は、高い程重合速度は大きくなるため、生産性の向上の観点から、0.8 MPa以上であることが望ましい。

第一段重合工程で得られる乳濁剤中にはポリマー粒子（水1ccあたり）が $1 \times 10^{14}$ 個以上乳化分散している。この乳濁液をつぎの希釈工程に供する。

希釈工程では、ポリマー粒子数および乳化剤量が多い第一段重合工程で得られた乳濁液を水で希釈し、最終的に目的とするポリマー粒子数および乳化剤量とする。希釈は、ポリマー粒子数（水1ccあたり）が $3 \times 10^{13}$ ～ $1 \times 10^{15}$ 個、好ましくは $3 \times 10^{13}$ ～ $3 \times 10^{14}$ 個となり、乳化剤濃度が0.3～30 mg/gポリマー、

好ましくは  $3 \sim 30 \text{ mg/g}$  ポリマーとなるように行なうのが好ましい。したがって、希釈は3倍以上、通常  $3 \sim 100$  倍の範囲で行なうのが好ましい。

第一段重合工程で生成され、希釈工程で希釈され、第二段重合工程に用いられるポリマー量は最終（第二段重合工程終了後）のポリマー量の  $0.5 \sim 10\%$ 、特に  $0.5 \sim 3\%$  とするのが、得られた含フッ素ポリマーの加硫特性の点から好ましい。

この希釈乳濁液を用いて第二段重合工程を実施する。第二段重合工程での乳化重合は、乳化剤濃度以外は第一段重合工程と同様でよい。なお、ラジカル重合開始剤として油溶性のものに変更してもよい。

また、第二段重合工程で乳化重合に供する含フッ素モノマーおよび／または非フッ素モノマーは、第一段重合工程と同じであっても異なってもよい。たとえば第一段重合工程を非フッ素モノマーを単独で使用して行ない、第二段重合工程を含フッ素モノマーを使用して行なってもよい。

ヨウ素化合物または臭素化合物の量は得られるポリマー全重量に対して  $0.001 \sim 5\%$ 、好ましくは  $0.01 \sim 1\%$  である。

この化合物（I）の添加は、重合すべき含フッ素モノマーがTFEとパーフルオロ（ビニルエーテル）を含む系（たとえばTFE／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、TFE／VdF／HFP、VdF／TFE／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）など）の場合に、エラストマーの加硫性が良好な点で有利である。

この第二段重合工程ではポリマー粒子の個数は実質的

に変化せず、粒子径のみが増大する。したがって、乳濁液を安定にするため、第二段重合工程において増大する粒子径に合わせて、乳化剤を追加してもよい。その量はポリマー 1 g あたり 0.1 ~ 5 mg、好ましくは 0.6 ~ 1.8 mg の範囲を保つ量が好ましい。

第二段重合工程はポリマー粒子の平均粒子径が 500 nm 以下、特に 250 ~ 400 nm となった時点で停止するのが、重合槽壁へのポリマーの付着防止、生産性の点から好ましい。ただし、連続重合法を採用する場合には、長期運転を可能にする観点から、平均粒径が 50 ~ 200 nm となる条件とすることが好ましい。

第二段重合工程では乳濁液中のポリマー粒子数が適切に調節されており、結果として粒子径も適切に調節されているので、重合反応器の器壁に付着するポリマー量を低減できると共に、重合後の水性分散液のポリマー濃度も高いものが得られる。

本発明の乳化重合法は、いわゆるバッチ式重合法、後述する実施例に示すようなモノマー混合物を連続的に追加するセミバッチ式重合法、第一段重合工程で得られた水性乳濁液を水で希釈して所定のポリマー粒子数および乳化剤濃度を有する希釈乳濁液を準備し、これを第二段重合工程に連続的に供給する連続重合法、そのほか第一段重合工程から第二段重合工程まで完全に連続的に行なう連続重合法を採用することができる。

連続重合法を採用する場合、第一段重合工程、希釈工程は、押し出し流れが得られるチューブ型、テーラーポルテックス型の反応器や完全混合型の槽型反応器など種々のタイプの反応器を採用できる。さらにこれらを組み合

わせて用いてもかまわない。中でも押し出し流れが得られるタイプは、生成粒子数が多くなるという理由から好ましい。第二段重合工程は、同様に種々の反応器が採用できるが、組成分布の少ない均質なポリマーを得る観点から、完全混合型の槽型反応器が好ましい。

つぎに、本発明の製造法を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

##### (第一段重合工程)

3 リットルのステンレススチール製のオートクレーブに純水 1.0 リットルおよびパーフルオロオクタン酸アンモニウム (10% 水溶液) 200 g を仕込み、系内を窒素ガスで充分置換した。200 rpm で攪拌しながら 80℃ に昇温したのち、ビニリデンフルオリド (VdF) - テトラフルオロエチレン (TFE) - パーフルオロ (メチルビニルエーテル) (PMVE) (VdF / TFE / PMVE = 69 / 5 / 26 モル%) からなるモノマー混合物を内圧が 1.47 MPa になるように圧入した。ついで過硫酸アンモニウム (APS) の 0.1% 水溶液 4 ml を窒素ガスで圧入し、反応を開始した。

重合の進行により内圧が 1.37 MPa まで降下した時点で VdF - TFE - PMVE (75 / 7 / 18 モル%) のモノマー混合物を圧入し 1.47 MPa に戻した。以後、反応の進行に伴い、同様にモノマー混合物を圧入し、1.37 ~ 1.47 MPa の間で昇圧降圧を繰り返した。

モノマー仕込量が合計で 335 g となった時点でオートクレーブを冷却し、モノマーを排出して反応を停止した。重合時間は 45 分間であった。

得られた乳濁液の重量は 1 3 2 8 g、ポリマー固形分濃度は 2 6 . 1 重量%、ポリマー粒子の平均粒子径（ハネウェル（H O N E Y W E L L）社製のマイクロトラック 9 3 4 0 U P A で測定）は 5 6 n m であった。

また、この平均粒子径から次式により算出したポリマー粒子の個数（水 1 c c あたり）は  $2 . 1 \times 1 0^{15}$  個であった。

$$\text{ポリマー粒子の個数} = \frac{\text{ポリマー固形分濃度}}{100 - (\text{ポリマー固形分濃度})}$$

$$\left/ \left\{ \frac{4}{3} \times 3.14 \times \left( \frac{\text{平均粒子径(nm)}}{2} \times 10^{-9} \right)^3 \times \text{比重} \times 10^6 \right\} \right.$$

（式中、ポリマー粒子の個数は水 1 c c あたりであり、本実施例においては比重は 1 . 8 を代入する。）

（希釈工程）

3 リットルのステンレススチール製のオートクレーブに第一段重合工程で得られた乳濁液を 3 4 g 入れ、ポリマー粒子数が  $5 \times 1 0^{13}$  個（水 1 c c あたり）となるように純水 9 6 6 g を加えて希釈（約 2 9 倍）した。

（第二段重合工程）

希釈した乳濁液にパーフルオロオクタン酸アンモニウム（1 0 % 水溶液）を 1 5 g および 1 , 4 - ジヨードパーフルオロブタンを 1 . 2 g 仕込んだのち、系内を窒素ガスで充分置換した。2 0 0 r p m で攪拌しながら 8 0 ℃ に昇温したのち、V d F - T F E - P M V E（7 2 / 4 / 2 4 モル%）からなるモノマー混合物を内圧が 1 . 4 7 M P a になるように圧入した。ついで過硫酸アンモニウム（A P S）の 0 . 1 % 水溶液 4 m l を窒素ガスで圧

入し、反応を開始した。

重合の進行により内圧が1.37 MPaまで低下した時点でVdF-TFE-PMVE(75/7/18モル%)のモノマー混合物を圧入し、1.47 MPaに戻した。以後、反応の進行に伴い、同様にモノマー混合物を圧入し、1.37~1.47 MPaの間で昇圧降圧を繰り返した。また、重合開始から3時間ごとにAPS(0.1%水溶液) 1 mlを窒素ガスで圧入した。

モノマー仕込量が合計で372 gとなった時点でオートクレーブを冷却し、モノマーを排出して反応を停止した。重合時間は6時間45分であった。

得られた乳濁液の重量は1493 g、ポリマー固形分濃度は24.9重量%、ポリマー粒子の平均粒径は264 nmであり、前記の式により算出したポリマー粒子数(水1 ccあたり)は $5 \times 10^{13}$ 個と、第二段重合工程開始時と変化なかった。

また、オートクレーブ内に付着しているポリマーを回収し120℃で12時間乾燥したところ、その重量%は0.37 gであった。

前記乳濁液にKAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の25%水溶液を加えて凝析し水洗したのち、120℃で12時間乾燥して、目的とする含フッ素ポリマーを回収した。この含フッ素ポリマーをNMRで分析したところ、VdF/TFE/PMVEが75/7/18(モル%)のエラストマーであった。

#### 比較例 1

3リットルのステンレススチール製オートクレーブに純水1.0リットルおよびパーフルオロオクタン酸アン

モニウム（10%水溶液）を20gおよび1,4-ジヨードパーフルオロブタンを1.21g仕込んだのち、系内を窒素ガスで充分置換した。200rpmで攪拌しながら80℃に昇温したのち、VdF-TFE-PMVE（72/4/24モル%）からなるモノマー混合物を内圧が1.47MPaになるように圧入した。ついで過硫酸アンモニウム（APS）の0.1%水溶液4mlを窒素ガスで圧入し、反応を開始した。

重合の進行により内圧が1.37MPaまで降下した時点でVdF-TFE-PMVE（75/7/18モル%）のモノマー混合物を圧入し、1.47MPaに戻した。以後、反応の進行に伴い、同様にモノマー混合物を圧入し、1.37～1.47MPaの間で昇圧降圧を繰り返した。また、重合開始から3時間ごとにAPS（0.1%水溶液）1mlを窒素ガスで圧入した。

モノマー仕込量が合計で372gとなった時点でオートクレーブを冷却し、モノマーを排出して反応を停止した。重合時間は15時間36分であった。

得られた乳濁液の重量は1366g、ポリマー固形分濃度は24.9重量%、ポリマー粒子の平均粒径は310nmであり、前記の式により算出したポリマー粒子数（水1ccあたり）は $1.25 \times 10^{13}$ 個であった。

また、オートクレーブ内に付着しているポリマーを回収し120℃で12時間乾燥したところ、その重量は1.45gであった。

前記乳濁液に $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ の25%水溶液を加えて凝析し水洗したのち、120℃で12時間乾燥して、目的とする含フッ素ポリマーを回収した。この含フッ素

ポリマーは V d F / T F E / P M V E が 7 5 / 7 / 1 8 (モル%) のエラストマーであった。

## 実施例 2

### (第一段重合工程)

30 リットルのステンレススチール製のオートクレーブに純水 20 リットルおよびパーフルオロオクタン酸アンモニウム (10% 水溶液) 400 g を仕込み、系内を窒素ガスで充分置換した。200 rpm で攪拌しながら 80℃ に昇温したのち、ビニリデンフルオリド (V d F) - ヘキサフルオロプロピレン (H F P) (V d F / H F P = 58 / 42 モル%) からなるモノマー混合物を内圧が 1.47 MPa になるように圧入した。ついで過硫酸アンモニウム (A P S) の 1.6% 水溶液 500 g を窒素ガスで圧入し、反応を開始した。

重合の進行により内圧が 1.37 MPa まで降下した時点で V d F - H F P (78 / 22 モル%) のモノマー混合物を圧入し、1.47 MPa に戻した。以後、反応の進行に伴い、同様にモノマー混合物を圧入し、1.37 ~ 1.47 MPa の間で昇圧降圧を繰り返した。

モノマー仕込量が合計で 3.4 kg となった時点でオートクレーブを冷却し、モノマーを排出して反応を停止した。重合時間は 106 分間であった。

得られた乳濁液の重量は 24.1 kg、ポリマー固形分濃度は 14.5 重量%、ポリマー粒子の平均粒子径は 48 nm であり、前記の式より算出したポリマー粒子数 (水 1 cc あたり) は  $1.62 \times 10^{15}$  個であった。

### (希釈工程)

30 リットルのステンレススチール製のオートクレー



ブに第一重合工程で得られた乳濁液を2.1kg入れ、ポリマー粒子数が $5 \times 10^{13}$ 個（水1ccあたり）となるように純水24kgを加えて希釈（約11倍）した。（第二段重合工程）

希釈した乳濁液の入ったオートクレーブ内を窒素ガスで充分置換したのち、200rpmで攪拌しながら80℃に昇温したのち、VdF-HFP（55.7/44.3モル%）からなるモノマー混合物を内圧が1.47MPaになるように圧入した。ついでジイソプロピルパーオキシジカーボネート（IPP）45.2gを窒素ガスで圧入し、反応を開始した。

重合の進行により内圧が1.37MPaまで降下した時点でVdF-HFP（78/22モル%）のモノマー混合物を圧入し、1.47MPaに戻した。以後、反応の進行に伴い、同様にモノマー混合物を圧入し、1.37～1.47MPaの間で昇圧降圧を繰り返した。

モノマー仕込量が合計で10.0kgとなった時点でオートクレーブを冷却し、モノマーを排出して反応を停止した。重合時間は280分間であった。

得られた乳濁液の重量は38.6kg、ポリマー固形分濃度は27.2重量%、ポリマー粒子の平均粒径は166nmであり、前記の式により算出したポリマー粒子数（水1ccあたり）は $5 \times 10^{13}$ 個と、第二段重合工程開始時と変化なかった。

また、オートクレーブ内に付着しているポリマーを回収し120℃で12時間乾燥したところ、その重量は8gであった。

前記乳濁液に $KAl(SO_4)_2$ の25%水溶液を加え

て凝析し水洗したのち、120℃で14時間乾燥して、目的とする含フッ素ポリマーを回収した。この含フッ素ポリマーをNMRで分析したところ、VdF/HFPが76.4/23.6（モル％）のエラストマーであった。

比較例 2

30リットルのステンレススチール製のオートクレーブに純水26リットルおよびパーフルオロオクタン酸アンモニウム（10％水溶液）を26g仕込み、系内を窒素ガスで充分置換したのち系内を減圧にしてイソペンタン0.54gを吸入させた。200rpmで攪拌しながら80℃に昇温したのち、VdF-HFP（55/45モル％）からなるモノマー混合物を内圧が1.47MPaになるように圧入した。ついで過硫酸アンモニウム（APS）の1.34％水溶液500gを窒素ガスで圧入し、反応を開始した。

重合の進行により内圧が1.37MPaまで降下した時点でVdF-HFP（78/22モル％）のモノマー混合物を圧入し、1.47MPaに戻した。以後、反応の進行に伴い、同様にモノマー混合物を圧入し、1.37～1.47MPaの間で昇圧降圧を繰り返し、モノマー混合物の追加量が300gになった時点でIPP45.2gを窒素ガスで圧入した。

モノマー仕込量が合計で10.0kgとなった時点でオートクレーブを冷却し、モノマーを排出して反応を停止した。重合時間は260分間であった。

得られた乳濁液の重量は36.2kg、ポリマー固形分濃度は27.8重量％、ポリマー粒子の平均粒子径は425nmであり、前記の式により算出したポリマー粒

子数（水 1 c c あたり）は  $5.3 \times 10^{12}$  個であった。

また、オートクレーブ内に付着しているポリマーを回収し  $120^{\circ}\text{C}$  で 12 時間乾燥したところ、その重量は 33 g であった。

前記乳濁液に  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  の 25% 水溶液を加えて凝析し水洗したのち、 $120^{\circ}\text{C}$  で 14 時間乾燥して、目的とする含フッ素ポリマーを回収した。この含フッ素ポリマーは VdF/HFP が 77.3 / 22.7 (モル%) のエラストマーであった。

### 実施例 3

#### （第一段重合工程）

アンカー攪拌翼、じゃま板 2 枚を設置した水 3000 g を収容しうるジャケット付き縦型ステンレススチール製オートクレーブに、純水 1767 g とパーフルオロオクタン酸アンモニウムを対水 1.5 重量% となるように仕込んだ。次いで系内を窒素ガスで十分に置換した後真空に引き、ガス状のヘキサフルオロエチレン (HFP) とテトラフルオロエチレン (TFE) を適量仕込んだ。500 rpm で攪拌しながら、内温を  $80^{\circ}\text{C}$  に保ち圧力を 0.78 MPa とした。気相部をサンプリングし、ガスクロマトグラフで組成分析したところ、TFE/HFP = 51 / 49 mol% であった。ここに重合開始剤として少量の純水に溶かした過硫酸アンモニウム (APS) 1.325 g (対水 750 ppm) を添加し、重合を開始した。反応の進行に伴ってオートクレーブ内圧力が低下するので、TFE/HFP 混合ガス (90.4 / 9.6 mol%) を連続的に追加し、圧力は 0.78 MPa で一定に保った。102 分間重合反応を行なった後、攪

拌および T F E / H F P 混合ガスの供給を止め、直ちに未反応 T F E / H F P 混合モノマーをパージ除去し、室温まで冷却した。

得られた F E P エマルジョンの固形分濃度は 5 . 2 7 重量 % で、ポリマー粒子の平均粒子径（透過型電子顕微鏡写真より測定。以下同じ）は 3 2 n m であった。比重 2 . 0 を用いて前記の式により算出したポリマー粒子数（水 1 c c あたり）は  $1 . 6 \times 10^{15}$  個であった。また、得られたポリマーの H F P 組成（溶融 N M R により測定。以下同じ）は、1 6 . 4 重量 % であった。

（希釈工程）

フルゾーン翼（神鋼パンテック（株）製）、じゃま板 2 枚を設置した水 3 0 0 0 g を収容しうるジャケット付き縦型ステンレススチール製オートクレーブに、第一段重合工程で得られたエマルジョン 9 3 g（ポリマー量としては 4 . 9 g）と純水を入れ、ポリマー粒子数（水 1 c c あたり）が  $8 . 4 \times 10^{13}$  個で純水総量が 1 7 6 7 g となるようにした。希釈倍率は 1 9 倍となり、乳化剤であるパーフルオロオクタン酸アンモニウムは第一段重合工程で得られたエマルジョンからもたらされ、その対水濃度は 0 . 0 7 5 重量 % となる。

（第二段重合工程）

上記の希釈したエマルジョンを内包するオートクレーブの系内を窒素ガスで十分に置換した後真空に引き、H F P を液で適量仕込んだ。5 0 0 r p m で攪拌を行ない内温を 9 0 °C に保った後、コンプレッサーにより T F E / H F P 混合ガス（9 0 . 2 / 9 . 8 m o l %）を 4 . 1 2 M P a まで圧入した。気相部をサンプリングし、ガス

クロマトグラフで組成分析したところ、T F E / H F P = 1 6 / 8 4 m o l % であった。ここに重合開始剤として少量の純水に溶かした A P S 0 . 8 8 4 g (対水 5 0 0 p p m) を添加し、第二段重合を開始した。反応の進行に伴ってオートクレーブ内圧力が低下するので、T F E / H F P 混合ガス ( 9 0 . 2 / 9 . 8 m o l % ) を連続的に追加し、圧力は 4 . 1 2 M P a で一定に保った。

1 1 0 分間重合反応を行なった後、攪拌および T F E / H F P 混合ガスの供給を止め、直ちに未反応 T F E / H F P 混合モノマーをパージ除去し、室温まで冷却した。

得られた F E P エマルジョンの固形分濃度は 1 9 . 3 重量 % で、ポリマー粒子の平均粒子径は 9 0 n m であった。また、得られたポリマーの H F P 組成は、1 7 . 2 重量 % であった。ポリマーとしては 4 2 3 g の得量であり、予め仕込んだ第一段重合工程で得られたエマルジョン分を差し引いて重合速度を計算すると 3 . 8 g / m i n であった。

### 比較例 3

実施例 3 の希釈工程および第二段重合工程で用いたのと同じオートクレーブにより、通常の一段乳化重合を行なった。

まず、純水 1 7 6 7 g とパーフルオロオクタン酸アンモニウムを対水 0 . 0 7 5 重量 % となるように仕込んだ。次いで、オートクレーブの系内を窒素ガスで十分に置換した後真空に引き、H F P を液で適量仕込んだ。5 0 0 r p m で攪拌を行ない内温を 9 0 °C に保った後、コンプレッサーにより T F E / H F P 混合ガス ( 9 0 . 2 / 9 . 8 m o l % ) を 4 . 1 2 M P a まで圧入した。気相部を

サンプリングし、ガスクロマトグラフで組成分析したところ、TFE/HFP = 15/85 mol %であった。ここに重合開始剤として少量の純水に溶かしたAPS 0.884 g (対水 500 ppm) を添加し、重合を開始した。反応の進行に伴ってオートクレーブ内圧力が低下するので、TFE/HFP 混合ガス (90.2/9.8 mol %) を連続的に追加し、圧力は 4.12 MPa で一定に保った。330 分間反応を行なった後、攪拌および TFE/HFP 混合ガスの供給を止め、直ちに未反応 TFE/HFP 混合モノマーをパージ除去し、室温まで冷却した。

得られた FEP エマルジョンの固形分濃度は 12.3 重量 % で、ポリマー粒子の平均粒子径は 159 nm であった。これらの値から計算されるポリマー粒子数 (水 1 cc あたり) は  $3.3 \times 10^{13}$  個にすぎなかった。また、得られたポリマーの HFP 組成は、18.5 重量 % であった。ポリマーとしては 248 g の得量であり、重合速度は 0.75 g/min であった。実施例 3 と比較すると重合速度は約 1/5 と低いことがわかる。

言い換えれば、本発明の二段重合法を用いれば、同じ乳化剤濃度でも重合速度を大きくできる。逆に、重合速度を合わせる場合は、乳化剤濃度を低くできる。乳化剤は一般的に高価であるから、乳化剤量を低く抑えて高い生産性を得られる本発明は、工業的に極めて有益である。

実施例 4

以下に説明する実施例は、連続重合によるものであるため、第一段重合工程と第二段重合工程は、連続的に行われている。

(第一段重合工程、希釈工程)

外径 0.25 インチ、肉厚 0.8 mm、長さ 8 m のステンレススチール製チューブに、パーフルオロオクタン酸アンモニウム、過硫酸アンモニウム (APS)、マロン酸ジエチルと脱酸素イオン交換水混合物 (パーフルオロオクタン酸アンモニウムの対水 9.0 重量%、APS の対水 500 重量 ppm、マロン酸ジエチルの対水 270 重量 ppm) および VdF/HFP 混合物 (25/75 mol%) をそれぞれ 0.55 g/min、1.0 g/min の流量で連続的に仕込んだ。チューブは 90°C に加温し、背圧弁により内圧を 6.2 MPa に保持した。流出液の圧力を保持しつつ、攪拌機付きステンレススチール製内容積 450 ml のオートクレーブに送った。同オートクレーブには、脱酸素イオン交換水を 23.0 g/min の流量で追加仕込みし、希釈した。なお、オートクレーブ温度は、100°C にし、圧力は同様に背圧弁により 6.2 MPa に、攪拌回転数は 620 rpm にそれぞれ保持した。

結果的に、水基準による希釈倍率は 47 倍となった。

(第二段重合工程)

前工程から流出したゴム粒子混合物の全量と VdF/HFP 混合物 (83/17 mol%) およびジイソプロピルパーオキシジカーボネート (IPP)、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルアルコール (FA)、パーフルオロオクタン酸アンモニウム、マロン酸ジエチル (DEM) と脱酸素イオン交換水混合物 (IPP の対水 0.14 重量%、FA の対水 0.22 重量%、パーフルオロオクタン酸アンモニウムの対水 2.06 重量%、DEM

の対水 0.82 重量%) をそれぞれ 4.0 g/min、3.2 g/min の流量で連続的に内容積 1740 ml の攪拌機付きステンレススチール製オートクレーブに仕込んだ。同オートクレーブは、温度 90.0 °C、圧力 6.2 MPa に、攪拌回転数は 620 rpm にそれぞれ保持した。連続的に流出するラテックスを採取し分析した。

反応を開始し十分に系が安定した状態における、第一段重合工程、希釈工程で流出した希釈後のラテックスの粒子の個数（水 1 cc あたり）は、 $3.3 \times 10^{14}$  個であった。また、第二段重合工程では、同様に  $2.0 \times 10^{14}$  個で、平均粒径は 97 nm、ポリマー固形分濃度は 14.3 重量% であった。

第二段重合工程後の前記ラテックスに  $KAl(SO_4)_2$  の 25 重量% 水溶液を加えて凝析し水洗した後、120 °C で 12 時間乾燥して、目的とする含フッ素ポリマーを回収した。この含フッ素ポリマーを NMR で分析したところ、VdF/HFP が 77/23 mol% のエラストマーであった。

#### 比較例 4

実施例 4 における第二段重合工程を同様にして、第一段重合工程、希釈工程において、チューブ中での乳化剤濃度を実施例 1 の希釈後と同様になるように、脱酸素イオン交換水の仕込み流量を増やし、そのまま希釈を行わずに、第一段重合工程を終えた場合の、第二段重合工程後の粒子の個数（水 1 cc あたり）は、 $8.6 \times 10^{12}$  個で、粒径は 270 nm であった。

得られたラテックスの機械的安定性は、実施例 1 で得られたものに比べて悪かった。



産業上の利用可能性

本発明の製造法によれば、大幅に重合条件を変更せずに、少量の乳化剤量で安定した乳濁液が得られ、かつ得られるポリマー粒子も均一かつ高濃度とすることができ、重合開始剤の使用量に制約がある重合系であっても重合速度も速くすることができ重合時間も半分以下に短縮でき、しかも最終ポリマー得量も増加させることができる、さらに、重合容器の器壁に付着するポリマー量を低減できるので、含フッ素ポリマーの各種物性を維持したまま生産性を大幅に向上することができる。

## 請求の範囲

1. (a) 水性媒体中でラジカル重合開始剤および乳化剤の存在下に含フッ素モノマーまたは含フッ素モノマーと非フッ素モノマーとのモノマー混合物を乳化重合する第一段重合工程、  
 (b) 得られたポリマー粒子の水性乳濁液を水で希釈して乳濁液中の単位水性媒体量あたりの乳化したポリマー粒子数および乳化剤濃度を減少させる希釈工程、および  
 (c) 得られた希釈乳濁液中で含フッ素モノマーおよび／または非フッ素モノマーを乳化重合する第二段重合工程からなる含フッ素ポリマーの製造法。
2. 第一段重合工程 (a) においては水溶性ラジカル重合開始剤を用い、かつ第二段重合工程 (c) においては油溶性ラジカル重合開始剤を用いる請求の範囲第 1 項記載の製造法。
3. 第一段重合工程および／または第二段重合工程 (c) において、一般式 (I) :  

$$R(I) x (Br) y \quad (I)$$
 (式中、R は炭素数 1 ～ 16 の飽和もしくは不飽和の 2 価のフルオロ炭化水素基または 2 価のクロロフルオロ炭化水素基、または炭素数 1 ～ 3 の飽和もしくは不飽和の 2 価の炭化水素基であり、x および y は 0、1 または 2 であり、 $x + y = 2$  である) で表わされる化合物の存在下に乳化重合する請求の範囲第 1 項記載の製造法。
4. 第一段重合工程 (a) を得られる乳濁液中の乳化し

たポリマー粒子数を水性媒体 1 c c あたり  $1 \times 10^{14}$  個以上となるように行ない、続く希釈工程 (b) で乳濁液中のポリマー粒子数が水性媒体 1 c c あたり  $3 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15}$  個の範囲内になるように水で希釈する請求の範囲第 1 項～第 3 項のいずれかに記載の製造法。

5. 希釈工程 (b) で得られる希釈乳濁液中のポリマー量を第二段重合工程 (c) で得られる最終得量の 0.5 ～ 10 % にする請求の範囲第 1 項～第 4 項のいずれかに記載の製造法。
6. 第一段重合工程 (a) で使用する乳化剤の水性媒体に対する濃度を 0.5 重量 % 以上とする請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれかに記載の製造法。
7. 第二段重合工程 (c) で得られるポリマー粒子の平均粒子径が 500 nm 以下となるように第二段重合工程 (c) でのモノマー仕込み量を調節する請求の範囲第 1 項～第 6 項のいずれかに記載の製造法。
8. 希釈工程 (b) および／または第二段重合工程 (c) において、ポリマー粒子 1 g あたりの乳化剤量が 0.3 ～ 30 mg の範囲内に維持されるように乳化剤を追加する請求の範囲第 1 項～第 7 項のいずれかに記載の製造法。
9. 第二段重合工程において、希釈乳濁液、含フッ素モノマーおよび／または非フッ素モノマーを連続的に仕込みつつ乳化重合を連続的に行なう請求の範囲第 1 項～第 8 項のいずれかに記載の製造法。
10. 得られる含フッ素ポリマーが含フッ素エラストマーである請求の範囲第 1 項～第 9 項のいずれかに記載の製造法。

11. 含フッ素エラストマーがビニリデンフルオライドおよびヘキサフルオロプロピレンを含む請求の範囲第10項に記載の製造法。
12. 得られる含フッ素ポリマーが含フッ素樹脂である請求の範囲第1項、第4項～第9項のいずれかに記載の製造法。
13. 含フッ素樹脂がテトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンを含む請求の範囲第12項に記載の製造法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03608

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>6</sup> C08F14/18, C08F2/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>6</sup> C08F14/18, C08F2/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 52-84271, A (Daikin Industries, Ltd.), 13 July, 1977 (13. 07. 77), Claims ; page 4, upper left column, lines 6 to 9 ; page 5, upper left column, line 13 to upper right column, line 4, lower left column, line 14 to upper right column, line 2, lower right column, lines 12 to 19 ; page 6, lower right column, lines 5 to 17 ; polymerization at the 2nd step in the embodiment & US, 4141874, A	1, 2, 4-6, 9-13
Y	JP, 52-84271, A (Daikin Industries, Ltd.), 13 July, 1977 (13. 07. 77), Claims ; page 4, upper left column, lines 6 to 9 ; page 5, upper left column, line 13 to upper right column, line 4, lower left column, line 14 to upper right column, line 2, lower right column, lines 12 to 19 ; page 6, lower right column, lines 5 to 17 ; polymerization at the 2nd step in the embodiment & US, 4141874, A	3, 7, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
24 September, 1999 (24. 09. 99)

Date of mailing of the international search report  
5 October, 1999 (05. 10. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03608

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 56-57811, A (Daikin Industries, Ltd.), 20 May, 1981 (20. 05. 81), Claims ; page 2, upper right column, line 16 to lower right column, line 16 ; page 4, lower right column, line 8 to page 5, upper left column, line 6 & EP, 27721, A1	3
Y	JP, 03-247608, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 5 November, 1991 (05. 11. 91), Claims ; page 2, lower right column, line 15 to page 3, upper right column, line 12 (Family: none)	3
Y	JP, 48-34836, B (Daikin Industries, Ltd.), 24 October, 1973 (24. 10. 73), Claims ; column 2, lines 20 to 23 ; column 4, line 28 to column 5, lines 3, 14 to 17 (Family: none)	7, 8
A	JP, 52-76359, A (Daikin Industries, Ltd.), 27 June, 1977 (27. 06. 77), Claims ; Examples & US, 4141874, A	1-13

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP99/03608	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>8</sup> C08F 14/18, C08F 2/10			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>8</sup> C08F 14/18, C08F 2/10			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP, 52-84271, A (ダイキン工業株式会社) 13. 7月1977 (13. 07. 77), 特許 請求の範囲、第4頁左上欄6行目~9行目、第5頁左上欄13行目 ~右上欄4行目、第5頁左下欄14行目~右上欄2行目、第5頁右 下欄12行目~19行目、第6頁右下欄5行目~17行目、実施例 中第2段階の重合 & US, 4141874, A	1、2、 4~6、 9~13	
Y	JP, 52-84271, A (ダイキン工業株式会社) 13. 7月1977 (13. 07. 77), 特許 請求の範囲、第4頁左上欄6行目~9行目、第5頁左上欄13行目 ~右上欄4行目、第5頁左下欄14行目~右上欄2行目、第5頁右 下欄12行目~19行目、第6頁右下欄5行目~17行目、実施例	3、7、8	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 24. 09. 99		国際調査報告の発送日 05.10.99	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区蔵が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤健史 電話番号 03-3581-1101 内線 3495	

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	中第2段階の重合 &US, 4141874, A	
Y	JP, 56-57811, A(ダイキン工業株式会社)20.5月1981(20.05.81), 特許請求の範囲、第2頁右上欄16行目～右下欄16行目、第4頁右下欄8行目～第5頁左上欄6行目 &EP, 27721, A1	3 -
Y	JP, 03-247608, A(旭化成工業株式会社)5.11月1991(05.11.91), 特許請求の範囲、第2頁右下欄15行目～第3頁右上欄12行目 (ファミリー無し)	3
Y	JP, 48-34836, B(ダイキン工業株式会社)24.10月1973(24.10.73), 特許請求の範囲、第2欄20行目～23行目、第4欄28行目～第5欄3行目、第5欄14行目～17行目 (ファミリー無し)	7、8
A	JP, 52-76359, A(ダイキン工業株式会社)27.6月1977(27.06.77), 特許請求の範囲、実施例 &US, 4141874, A	1～13



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**